

22

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift  
11 DE 3445 090 A1

21 Aktenzeichen: P 34 45 090.4  
22 Anmeldetag: 11. 12. 84  
43 Offenlegungstag: 19. 6. 86

51 Int. Cl. 4:  
C 08 F 210/02  
C 08 F 4/26  
C 08 F 4/80

DE 3445 090 A1

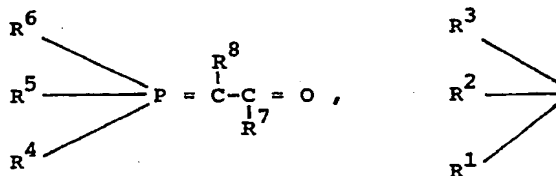
71 Anmelder:  
Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

72 Erfinder:  
Starzewski, K.H. Aleksander Ostoj, Dipl.-Chem.,  
Dr., 6368 Bad Vilbel, DE; Witte, Josef, Dipl.-Chem.  
Dr., 5000 Köln, DE; Bartl, Herbert, Dipl.-Chem. Dr.,  
5068 Odenthal, DE

54 Verfahren zur Herstellung von Ethen-1-Olefincopolymerisaten

Die Copolymerisation von Ethen und 0,1 bis 10 Mol-%, bezogen auf Ethen, C<sub>3</sub>-bis C<sub>40</sub>-1-Olefinen zu Ethencopolymerisaten erniedrigter Dichte gelingt mit Nickelkatalysatoren, herstellbar durch Umsetzung einer Nickel-(O)-Verbindung oder einer Verbindung, die in situ in eine Nickel-(O)-Verbindung überführt werden kann, mit

a) Verbindungen der Formeln (I) und gegebenenfalls (II)



b) einem Addukt oder einem Gemisch aus einer chinoiden Verbindung und einem tertiären Phosphin oder  
c) einem Addukt oder einem Gemisch aus einer chinoiden Verbindung und einem tertiären Phosphin und einer Verbindung der Formel (II),  
und gegebenenfalls einer aluminiumorganischen Verbindung.

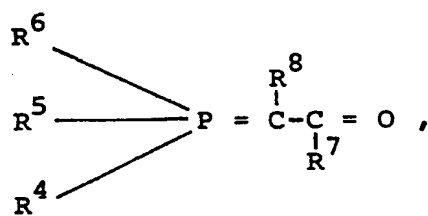
BEST AVAILABLE COPY

DE 3445 090 A1

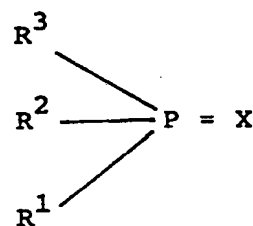
Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Mischpolymerisaten von Ethen und 0,1 bis 10 Mol-%, bezogen auf Ethen, von C<sub>3</sub>-bis C<sub>40</sub>-1-Olefinen oder Mischungen von C<sub>3</sub>-bis C<sub>40</sub>-1-Olefinen, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysator Nickel-Verbindungen, herstellbar durch Umsetzung einer Nickel-(O)-Verbindung oder einer Verbindung, die in situ in eine Nickel-(O)-Verbindung überführt werden kann, mit

- 10 (a) Verbindungen der Formeln (I) und gegebenenfalls (II)



(I)

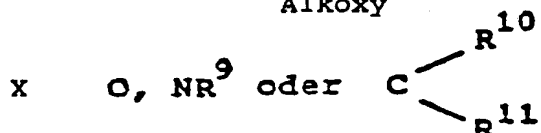


(II)

- 15 (b) einem Addukt oder einem Gemisch aus einer chinoiden Verbindung und der 1- bis 4-fachen molaren Menge eines tertiären Phosphins oder
- (c) einem Addukt oder einem Gemisch aus einer chinoiden Verbindung und einem tertiären Phosphin und einer Verbindung der Formel (II),
- 20 und gegebenenfalls einer aluminiumorganischen Verbindung,

worin

5  $R^1, R^2$  und  $R^3$  unabhängig voneinander gegebenenfalls durch Halogen, Hydroxy,  $C_1-C_{20}$ -Alkoxy, oder  $C_6-C_{12}$ -Aryloxy substituiertes  $C_1-C_{20}$ -Alkyl,  $C_6-C_{12}$ -Aryl oder  $C_3-C_8$ -Cycloalkyl, ferner  $C_6-C_{12}$ -Aryl- $C_1-C_{20}$ -alkyl,  $C_1-C_{20}$ -Alkyl- $C_6-C_{12}$ -aryl,  $C_1-C_{20}$ -Alkyl- $C_3-C_8$ -cycloalkyl,  $C_6-C_{12}$ -Aryl- $C_3-C_8$ -cycloalkyl,  $C_2-C_6$ -Alkenyl,  $C_6-C_{12}$ -Aryl- $C_2-C_6$ -alkenyl, Di- $C_1-C_4$ -alkylamino und gegebenenfalls substituiertes Phenoxy oder Alkoxy



15  $R^4, R^5, R^6, R^7$  und  $R^8$  unabhängig voneinander, gegebenenfalls durch Halogen, Hydroxy,  $C_1-C_{20}$ -Alkoxy oder  $C_6-C_{12}$ -Aryloxy substituiertes  $C_1-C_{20}$ -Alkyl,  $C_6-C_{12}$ -Aryl,  $C_2-C_{30}$ -Alkenyl oder  $C_3-C_8$ -Cycloalkyl, ferner  $C_6-C_{12}$ -Aryl- $C_1-C_{20}$ -alkyl,  $C_1-C_{20}$ -Alkyl- $C_6-C_{12}$ -aryl, Halogen, Hydroxy,  $C_1-C_{20}$ -Alkoxy oder  $C_6-C_{12}$ -Aryloxy, außerdem

$R^7$  Wasserstoff,

$R^8$  Wasserstoff oder Sulfonat und

$R^9$ ,  $R^{10}$  und  $R^{11}$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Nitrophenyl, Silyl, Halogen, Cyano oder  $R^1$  bedeuten,  
einsetzt.

5 2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei

$R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$   $C_1$ - $C_6$ -Alkyl, Cyclohexyl, Phenyl, Toly, Benzyl, Di- $C_1$ - $C_4$ -alkylamino, Phenoxy und  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy,

$R^4$   $C_6$ - $C_{12}$ -Aryl,

10  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  und  $R^8$  Cyclohexyl, Phenyl, Toly, Benzyl, Vinyl und  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,

$R^7$  darüber hinaus Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy,

$R^8$  darüber hinaus Wasserstoff oder Sulfonat und

15  $R^9$ ,  $R^{10}$  und  $R^{11}$  Wasserstoff,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl, Phenyl, Chlorphenyl, Nitrophenyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkylphenyl, Trimethylsilyl, Chlor, Cyano,  $C_2$ - $C_6$ -Alkenyl und Phenyl- $C_2$ - $C_6$ -alkenyl bedeuten.

20 3. Verfahren nach Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß bei einer Temperatur von 20 bis 200°C, vorzugsweise 60 bis 150°C polymerisiert wird.

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT  
Konzernverwaltung RP  
Patentabteilung

5090 Leverkusen, Bayerwerk

Jo/Lö-c

10.12.84

# Verfahren zur Herstellung von Ethen-1-Olefincopoly- merisaten

---

Die Erfindung betrifft die katalytische Mischpolymerisation von Ethen mit  $C_3$ -bis  $C_{40}$ -1-Olefinen zur Herstellung von Mischpolymerisaten mit erniedrigter Dichte.

5 Polyethene werden üblicherweise in 3 Gruppen eingeteilt.

10 Unter HDPE versteht man hochdichtes lineares Polyethen mit einer Dichte von 0,96 bis 0,97 g/cm<sup>3</sup>. Lineare Ethenpolymerisate mit niedrigerer Dichte werden als LLDPE bezeichnet. Als LDPE bezeichnet man langkettenverzweigte Polymerisate niedriger Dichte, die üblicherweise durch Homopolymerisation von Ethen mit freie Radikale bildenden Katalysatoren unter sehr hohem Druck (> 1000 bar) hergestellt werden.

15 Aus der DE-PS 2.660.510 ist ein Verfahren bekannt geworden, bei dem Mischpolymerisate aus Ethen und  $C_3$ -bis  $C_6$ -1-Olefinen mit erniedrigter Dichte und einem Schmelzindex bis 2,0 durch Polymerisation von Ethen mit min-

destens einem  $C_3$ - bis  $C_6$ -1-Olefin unter relativ niedrigem Druck und unter Verwendung von Chrom und Titan enthaltenden Trägerkatalysatoren, die in Luft oder Sauerstoff bei einer Temperatur von 300 bis 900°C aktiviert  
5 worden sind, bezogen auf das Gesamtgewicht des Trägerkatalysators 0,05 bis 3,0 Gew.-% Chrom und 1,5 bis 9,0 Gew.-% Titan enthalten und in denen Chrom und Titan nach der Aktivierung in Form von Oxiden vorliegen, dadurch hergestellt werden, daß man mit Hilfe eines Katalysators, der bis zu 2,5 Gew.-% Fluor enthält, Ethen  
10 mit einer solchen Menge an 1-Olefin, die ausreicht, um in dem Mischpolymerisat die gewünschte Dichte und einen Gehalt der  $C_3$ - $C_6$ -Comonomeren von 1,0-15 Mol-% zu erhalten, in einem Wirbelbettverfahren bei einem  $G_{mf}$ -Wert von 1,5  
15 bis 10, einer Temperatur von 30 bis 105°C und einem Druck von weniger als 68,7 bar mischpolymerisiert.

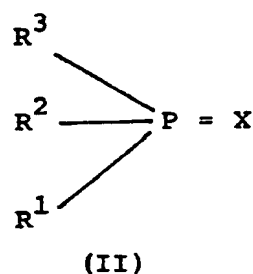
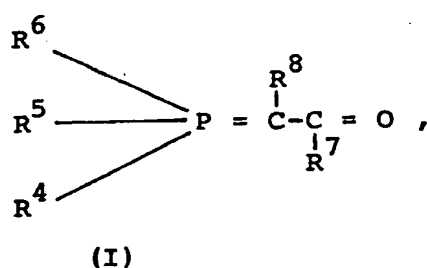
Aufgabe der Erfindung war es, ein technisch einfaches Verfahren zur Verfügung zu stellen, das Ethen-1-Olefin-copolymerisate mit erniedrigter Dichte für die verschiedensten Molekulargewichtsbereiche auf der Basis  
20 andersartiger Katalysatoren liefert.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß mit einem speziellen Nickelkatalysator Ethen mit 0,1 bis 10 Mol-%  $C_3$  bis  $C_{40}$ -1-Olefin oder Mischungen aus  $C_3$  bis  
25  $C_{40}$ -1-Olefinen, bezogen auf Ethen, copolymerisiert wird.

Gegenstand der Erfindung ist daher die Herstellung von Mischpolymerisaten aus Ethen und 0,1 bis 10 Mol-%, bezogen auf Ethen, von  $C_3$  bis  $C_{40}$ -1-Olefinen oder Mischungen

- von C<sub>3</sub> bis C<sub>40</sub>-1-Olefinen, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysator Nickel-Verbindungen, herstellbar durch Umsetzung einer Nickel-(0)-Verbindung oder einer Verbindung, die in situ in eine Nickel-(0)-Verbindung überführt werden kann, mit

- (a) Verbindungen der Formel (I) und gegebenenfalls (II)



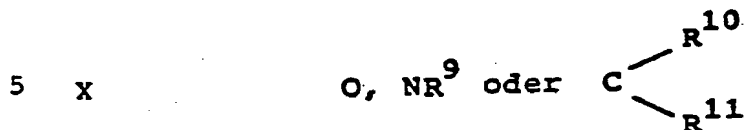
- (b) einem Addukt oder einem Gemisch aus einer chinoiden Verbindung und der 1- bis 4-fachen molaren Menge eines tertiären Phosphins oder
- (c) einem Addukt oder einem Gemisch aus einer chinoiden Verbindung und einem tertiären Phosphin und einer Verbindung der Formel (II),

und gegebenenfalls einer aluminiumorganischen Verbindung,

- 15 worin  
R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig voneinander gegebenenfalls durch Halogen, Hydroxy, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkoxy oder C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryloxy substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl oder C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, ferner C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl-C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-aryl, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl-C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-
- 20

- 4 -  
7

cycloalkyl,  $C_6-C_{12}$ -Aryl- $C_3-C_8$ -cycloalkyl,  
 $C_2-C_6$ -Alkenyl,  $C_6-C_{12}$ -Aryl- $C_2-C_6$ -alkenyl,  
 Di- $C_1-C_4$ -alkylamino und gegebenenfalls  
 substituiertes Phenoxy oder Alkoxy



10                     $R^4, R^5, R^6, R^7$  und  $R^8$  unabhängig voneinander, gegebenenfalls durch Halogen, Hydroxy,  $C_1-C_{20}$ -Alkoxy oder  $C_6-C_{12}$ -Aryloxy substituiertes  $C_1-C_{20}$ -Alkyl,  $C_6-C_{12}$ -Aryl,  $C_2-C_{30}$ -Alkenyl oder  $C_3-C_8$ -Cycloalkyl, ferner  $C_6-C_{12}$ -Aryl- $C_1-C_{20}$ -alkyl,  $C_1-C_{20}$ -Alkyl- $C_6-C_{12}$ -aryl, Halogen, Hydroxy,  $C_1-C_{20}$ -Alkoxy oder  $C_6-C_{12}$ -Aryloxy, außerdem

$R^7$                     Wasserstoff,

15     $R^8$                     Wasserstoff oder Sulfonat und

$R^9, R^{10}$  und  $R^{11}$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Silyl, Nitrophenyl, Halogen, Cyano oder  $R^1$  bedeuten,

einsetzt.

20    Geeignete tertiäre Phosphine tragen die Substituenten  $R^1, R^2$  und  $R^3$ .



Geeignete chinoide Verbindungen sind insbesondere o- und p-chinoide Verbindungen der Benzol- und Naphthalinreihe sowie Anthrachinone, die noch substituiert sein können. Beispielfhaft seien p-Benzochinon, Chloranil, 1,4-Naphthochinon und 9,10-Anthrachinon genannt.

Bevorzugte Reste  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  sind  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl, Cyclohexyl, Phenyl, Toly, Benzyl, Di- $C_1$ - $C_4$ -alkylamino, Phenoxy und  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy.

$R^4$  ist vorzugsweise  $C_6$ - $C_{12}$ -Aryl.

$R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  und  $R^8$  sind vorzugsweise Cyclohexyl, Phenyl, Toly, Benzyl, Vinyl und  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl.

$R^7$  ist darüberhinaus bevorzugt Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxi,  $R^8$  darüber hinaus bevorzugt Wasserstoff oder Sulfonat.

$R^9$ ,  $R^{10}$  und  $R^{11}$  sind vorzugsweise Wasserstoff,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl, Phenyl, Chlorphenyl, Nitrophenyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkylphenyl, Trimethylsilyl, Chlor, Cyano,  $C_2$ - $C_6$ -Alkenyl und Phenyl- $C_2$ - $C_6$ -alkenyl.

Bevorzugt werden pro Mol Nickel-(O)-verbindung 1 - 4 Mole der Verbindung der Formel (I) und 1 - 4 Mole der Verbindung der Formel (II) eingesetzt, besonders bevorzugt pro Mol der Nickel-(O)-verbindung 1 Mol der Verbindung der Formel (I) und 1 Mol der Verbindung der Formel (II), beziehungsweise 1 bis 4 Mole, vorzugsweise 1 Mol des Gemisches oder Adduktes, und gegebenenfalls

1 bis 4 Mole, vorzugsweise 1 Mol der Verbindung der Formel II.

Die Umsetzungstemperatur beträgt 0 - 100° C, insbesondere 20 - 70° C.

- 5 Die Reaktion wird unter Ausschluß von Sauerstoff, vorzugsweise in einem Lösungsmittel das gegenüber den Reaktanden inert sein muß, wie Benzol, Toluol, Cyclohexan und n-Hexan, durchgeführt.

- 10 Nach Beendigung der Reaktion wird der Katalysator gewöhnlich ohne Isolierung direkt zur Copolymerisation von Olefinen eingesetzt. Das Reaktionsgemisch kann auch filtriert werden, wobei das Filtrat, das den Katalysator enthält, zur Copolymerisation eingesetzt werden kann.
- 15 Der Katalysator kann auch durch Einengen der Reaktionsmischung oder durch Einengen und/oder Abkühlen des Filtrates isoliert werden.

Als Nickel-(O)-Verbindungen seien beispielhaft Ni(cyclooctadien)<sub>2</sub> und Ni(allyl)<sub>2</sub> genannt.

- 20 Als Nickelverbindungen, die in situ in Nickel-(O)-Verbindungen überführt werden können seien beispielsweise aufgeführt: Ni-acetylacetonat, Ni-octanoat und Ni-stearat die mit Hilfe von üblichen Reduktionsmitteln wie Boranat, Alanat, Aluminiumalkylen oder Lithiumorganylen reduziert werden können.

Die Menge der verwendeten Nickel-Verbindung ist nicht kritisch. Typische Katalysatorkonzentrationen liegen zwischen  $10^{-6}$  und  $10^{-2}$ , vorzugsweise zwischen  $10^{-4}$  und  $10^{-2}$  Mol pro Liter. Die Menge an Katalysator, bezogen auf Olefine, liegt im Bereich von 0,01 bis 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gewichtsprozent.

Für die Copolymerisation eignen sich folgende Verfahrenswesen:

- 10 a) Vorlegen des festen, suspendierten oder gelösten Katalysators (oder seiner Komponenten), Zugabe der Monomeren bei der gewünschten Temperatur, wobei man die Monomeren durch die Katalysatorlösung oder -suspension oder über die Katalysatorlösung, -suspension oder den festen Katalysator leiten
- 15 kann,
- b) Vorlegen der Monomeren, Injektion der Katalysator-Lösung oder -Suspension (oder seiner Komponenten)
- 20 c) kontinuierliches Dosieren der Katalysator-Lösung (oder die seiner Komponenten) und der Monomeren bei vorgegebenen gewünschten Polymerisations-Bedingungen (Druck, Temperatur).

Die Comonomeren können in einer vorgeschalteten Reaktion durch Oligomerisierung aus Ethen oder Ethen- $C_3-C_8$ -1-Olefin-Gemischen hergestellt werden, wobei vorzugsweise beide Reaktionen in einem Reaktionsgefäß durchgeführt werden.

Die Polymerisation kann in einem Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel bzw. Suspensionsmittel durchgeführt werden, wobei

beispielsweise Aliphaten wie n-Hexan, Cyclohexan, Aromaten wie Benzol, Toluol, Xylol, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Ester wie Essigsäureethylester, Säureamide wie Dimethylformamid, Sulfoxide wie Dimethylsulfoxid und Ether wie Tetrahydrofuran oder Mischungen dieser Lösungsmittel in Frage kommen. Als Reaktionsmedium kommt auch ein Überschuß an Olefin oder Olefingemisch in Frage.

Die Polymerisation kann sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich durchgeführt werden.

Die Polymerisationstemperatur beträgt bevorzugt 20 bis 200°C, insbesondere 60 bis 150°C, wobei eine Aktivierung des Katalysators durch aluminiumorganische Verbindungen, beispielsweise durch Alkoxyaluminium- oder Alkylaluminiumverbindungen möglich ist.

Die Polymerisation kann bei Drücken von 0,7 bis 1000 bar, vorzugsweise 5 bis 150 bar Überdruck durchgeführt werden.

Als copolymerisierbare 1-Olefine eignen sich insbesondere solche mit 3 bis 10 C-Atomen, beispielsweise Propen, 1-Buten, 1-Hexen und 1-Octen.

BeispieleAllgemeine Vorschrift zur Ethen-Copolymerisation

Der erfindungsgemäße Katalysator wird als Lösung oder Suspension in Toluol in einen Autoklaven, der sauerstoff- und wasserfrei ist und das Lösungsmittel enthält, injiziert (single pulse injection), wobei Reaktionslösungen der Katalysator-Komponenten ("in situ"-Katalysatoren) verwendet werden können. Der Autoklav wird nach Aufdrücken von Ethen auf die gewünschte Temperatur gebracht. Nach 4 Stunden Polymerisationszeit läßt man abkühlen, entspannt den Autoklaven, und isoliert das Polymerisat durch Filtration, bei löslichen bzw. flüssigen Anteilen durch Entfernen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer.

Beispiel 1

- 15 2 mmol Bis-cyclooctadien-nickel(0) (Komponente I) in 50 ml trockenem stickstoffgesättigtem Toluol werden unter Stickstoff mit 2 mmol Addukt aus Triphenylphosphin und p-Benzochinon (Komponente II) und 2 mmol Ethyliden-triphenylphosphoran (Komponente III) gemischt. Unter intensivem Rühren erwärmt man 30 Minuten auf 40 bis 60°C, setzt dann 2 mmol Aluminiumtriisopropylat (Komponente IV) zu und rührt weitere 30 Minuten. Die dunkelgelb-braune Suspension wird bei der nachfolgenden Polymerisation eingesetzt.
- 20
- 25 Die weiteren Bedingungen und Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle festgehalten. Die Beispiele 2 bis 4 entsprechen Beispiel 1 mit anderen Komponenten III und gegebenenfalls IV.

Beisp.	Componenten III u. IV	Monomer Comonomer Lösungs- mittel	Reaktions- temperatur (°C)	Ausbeute (g)	Schmelz- punkt (°C)	Grenzviskosi- tät in Tetra- lin bei 140°C (dl/g)	Dichte (g/cm³)	Comonomer-Anteil Mol-% Gew.-%
1	Ethyliden- triphenylphos- phoran; Alumi- niumtriiso- propylat	25 bar Ethen 0,5 l Hexen-1 1 l Cyclo- hexan	100	s:200 l: -	128	1,51	0,959	1,08 3,17
2	Ethylidentri- phenyl- phosphoran; Triethylalu- minium	100 bar Ethen 1 l Propen	100	s:148 l:68	123	1,00	0,933	4,29 6,30
3	Ethylidentri- phenyl- phosphoran	100 bar Ethen 0,5 l Propen 1 l Cyclohexan	100	s:500 l: -	124	1,04	0,962	1,77 2,63
4	Triphenyl- phosphin- oxid	100 bar Ethen 1 l Propen 0,5 l Cyclo- hexan	100	s:111 l: -	123	0,82	0,947	3,68 5,42

s: Polymerausbeute

l: Oligomerausbeute

3445090

### Beispiel 5

Durchführung wie Beispiel 1 mit dem Natriumsalz von Benzoyl-sulfomethylen-triphenylphosphoran an Stelle des Adduktes aus Triphenylphosphin und p-Benzochinon und mit Cinnamyliden-triphenylphosphoran als Komponente III; keine Komponente IV. Octen-1 wurde an Stelle von Hexen-1 eingesetzt, es wurde bei 115°C und 25 bar Ethen in 2 l Cyclohexan polymerisiert.

10 Ausbeute s: 170 g  
l: 79 g

Feststoff Schmelzpunkt: 127°C  
Grenzviskosität: 0,68 dl/g  
Dichte: 0,953 g/cm<sup>3</sup>  
Comonomeranteil: 1,6 Mol-% (6,1 Gew.-%)

### 15 Beispiel 6

Wie Beispiel 5 mit 20 mmol Diethylethoxyaluminium, im Autoclaven vorgelegt, als Komponente IV, 50 bar Ethen, 0.5 l Hexen-1 und 2 l Cyclohexan.

20 Ausbeute s: 120 g  
l: 134 g

Feststoff Schmelzpunkt: 122°C  
Grenzviskosität: 0,35 dl/g  
Dichte: 0,952 g/cm<sup>3</sup>  
Comonomeranteil: 1,6 Mol-% (4,7 Gew.-%)

Beispiel 7

Wie Beispiel 5 mit 0,5 l Propen.

Ausbeute s: 90 g

l: 68 g

- 5    Feststoff Schmelzpunkt:    121°C  
      Grenzviskosität: 0,37 dl/g  
      Dichte:                    0,943 g/cm<sup>3</sup>  
      Comonomeranteil: 6,0 Mol-% (8.7 Gew.-%)

Beispiel 8

- 10   Wie Beispiel 1 mit dem Natriumsalz von Benzoylsulfo-  
      methylen-triphenylphosphoran an Stelle des Adduktes aus  
      Triphenylphosphin und p-Benzochinon.

Es wurden 100 bar Ethen mit 0,5 l Hexen-1 in 1 l Cyclo-  
hexan 4 Stunden bei 100 bis 160°C polymerisiert.

- 15   Ausbeute s: 610 g  
      l:    35 g

- Feststoff Schmelzpunkt:    125°C  
      Grenzviskosität: 0,43 dl/g  
      Dichte:                    0,953 g/cm<sup>3</sup>  
20       Comonomeranteil: 1,8 Mol-% (5.2 Gew.-%)



3445090

- ~~13~~ -  
16

Beispiel 9

Wie Beispiel 8 mit Cinnamylidentriphenylphosphoran an  
Stelle von Ethylidentriphenylphosphoran und 0,5 l  
Octen-1 an Stelle von Hexen-1.

5     Ausbeute s: 540 g  
              l: 28 g

10     Feststoff Schmelzpunkt: 130°C  
         Grenzviskosität: 0,76 dl/g  
         Dichte: 0,958 g/cm<sup>3</sup>  
         Comonomeranteil: 1,2 Mol-% (4,9 Gew.-%)